Physik.

Über eine elektrische Einrichtung zur Wassergehaltsbestimmung der Braunkohle.

✶

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der philosophischen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Bonn.

Von

Otto Velten

aus Donatusdorf.

Druck von Emil Pilgram, Hoffnungsthal-Köln

1936

Berichterstatter: Prof. Dr. KONEN

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhalt.

I. Einleitung 4
II. Darstellung des Prinzips 8
III. Das Versuchsgerät 14
IV. Ergebnisse 17
V. Hinweis auf die weiteren Anwendungsmöglichkeiten 22
VI. Zusammenfassung 23
VII. Schrifttum 23

I. Einleitung.

Die Frage der Wassergehaltsbestimmung der Braunkohle stellt ein Teilproblem dar des allgemeinen Problems: in staubigen oder pulverförmigen Materialien den Wassergehalt zu messen. Die technische Bedeutung der Aufgabe liegt auf der Hand, wenn man hinweist auf die Wasserbestimmung in Getreide, Mehl, keramischen Massen usw., ganz besonders aber in den überaus mannigfaltigen Sorten zerkleinerter Kohle, die wiederum zu den verschiedensten Zwecken benutzt werden. Über die Wege zur Messung des Feuchtigkeitsgehaltes und zugleich über die Schwierigkeiten, die sich ihr entgegenstellen, existieren neben einer Menge physikalischer Arbeiten, die sich besonders auf die Wasser-Adsorption und die Wasserhaut auf Oberflächen aller Art beziehen, zugleich eine Menge technischer Publikationen. Es sei im allgemeinen hingewiesen auf die Berichte der Fachgebiete C (Kohlenstaubtechnik) und E (Kohlentrocknungstechnik) der technisch-wirtschaftlichen Sachverständigenausschüsse des Reichskohlenrats, ferner auf den Bericht 1281-3 im A. T. M., Dezember 1934, sowie die folgenden Berichte 1281-4, April 1935, an gleicher Stelle, sowie die dort angeführte Literatur. Es ist nicht möglich, an dieser Stelle eine umfassende Darstellung der Probleme und Anwendungen der Wassergehaltsbestimmung staubförmiger oder zerkleinerter Massen zu geben, um so weniger, als eine einheitliche Methode nicht existiert und für die jeweilige technische Anwendung das Verfahren jedesmal dem Absolutbetrag des zu bestimmenden Wassergehaltes, der verlangten prozentualen Genauigkeit, den chemischen oder strukturellen Eigenschaften des Mahlgutes und den Anforderungen der Betriebskontrolle angepaßt werden muß. Schon die Tatsache, daß so sehr viele verschiedene Verfahren existieren, weist darauf hin, daß jedes Verfahren bestimmte Nachteile und Mängel hat.

Wenn es sich darum handelt, den Wassergehalt eines Staubes oder Mahlgutes laufend zu kontrollieren und nicht nur an einzelnen Stichproben, so liegt es nahe, elektrische Verfahren heranzuziehen, da sich hiermit in der Regel eine Registrierung durchführen läßt. Unter den überaus zahlreichen Mög-

lichkeiten, die sich hier bieten, sind denn auch, siehe Bericht Keinath, A. T. M., 1281-4, April 1935, drei ganz besonders hervorgetreten, nämlich die Leitfähigkeitsmethode, die Messung der Dielektrizitätskonstanten und die Messung der dielektrischen Verluste. Als ich selbst vor nunmehr zwei Jahren in einem konkreten Fall, nämlich bei der Aufgabe der Feuchtigkeitsbestimmung gemahlener Braunkohle, vor die oben gekennzeichnete Frage gestellt wurde, lagen alle die hier genannten Arbeiten noch nicht vor. Ich war daher darauf angewiesen, meinen Weg selbst zu suchen, ohne die inzwischen von anderen gesammelten Erfahrungen benutzen zu können. Der Umstand, daß ich dabei auf ein Verfahren geführt wurde, das prinzipiell große Ähnlichkeit besitzt mit inzwischen auch von Lippke, Steinhoff, Büll, der Heilan-G.m.b.H., Ebert und anderen beschriebenen Verfahren, weist darauf hin, daß sich hier offenbar ein praktisch besonders zweckmäßiger Weg bietet. Wie man weiter unten sehen wird, bin ich meinerseits hierbei bewußt davon ausgegangen, mein Verfahren so einzurichten, daß es auf die vorliegende Aufgabe genau paßt, keine mir unmöglich erscheinenden universellen Zwecke anstrebt, und daß es endlich eine über das Maß der von anderen angewendeten hinausgehende Registrierung gewährleistet, die in der Praxis rein mechanisch eine fortlaufende Betriebskontrolle ermöglicht, die darauf abzielt, nicht etwa eine leere Genauigkeit in der Wasserbestimmung zu erreichen, sondern vielmehr einen bestimmten Wassergehalt festzuhalten. Es würde aber möglich sein, das hier beschriebene Verfahren auch anderen Aufgaben anzupassen, um so mehr, als eine leichte Variation der von mir benutzten Brückenanordnung den Übergang zu einer Kontrolle mittels des tg δ ermöglicht, wie sie von Lippke, „Die Mühle", 45, 1934, 1309—14, beschrieben worden ist. Ich gehe nun so vor, daß ich zunächst eine kurze Beschreibung der bisher in der Praxis üblichen Methoden zur Wassergehaltsbestimmung gebe und dann mein eigenes seit nunmehr anderthalb Jahren praktisch erprobtes Verfahren beschreibe. Ich weise aber nochmals ausdrücklich darauf hin, daß für hohen Wassergehalt, wie auch zur Messung geringer Spuren von Feuchtigkeit das hier beschriebene Verfahren nicht in Frage kommt.

★

Auf Grund der neueren Erkenntnisse bei der Braunkohlenbrikettierung hat es sich gezeigt, daß neben anderen erforderlichen Voraussetzungen ein in bestimmten Grenzen einzuhalten-

der Wassergehalt der Kohle einen maßgebenden Einfluß auf die Beschaffenheit des Briketts ausübt. Die bisher angewandten Methoden der Wassergehaltsbestimmung gehen die verschiedensten Wege und sollen im folgenden kurz beschrieben werden:

1. Die Trockenschrankmethode. Eine abgewogene Kohlenprobe wird im Trockenschrank bei ca. 105° C zwei Stunden lang getrocknet. Alsdann wird die Kohle im Exsikkator abgekühlt und eine nochmalige Wägung ausgeführt. Aus dem Gewichtsunterschied wird die Feuchtigkeit bestimmt.

2. Ein von Trauthwein angegebenes Verfahren bringt die Kohlenprobe (20 g) in eine elektrisch geheizte Trommel, deren Temperatur zwischen 250° und 270° C beträgt. Die Trommel ist drehbar. Die ausgetriebenen Wasserdämpfe werden nach Durchlaufen eines Kühlers in einem Meßgefäß aufgefangen. Dauer der Bestimmung bei Trockenkohle 4 bis 5 Minuten, bei Rohkohle 10 bis 12 Minuten.

3. Einen anderen Weg zeigt das Verfahren von Dr. Müller. Es bestimmt die Verdünnung, die eine Essigsäure von bekanntem Gehalt (50 %) beim Schütteln mit der Kohlenprobe durch Aufnahme des Wassers erfährt. Die Bestimmung der Verdünnung erfolgt durch Titration eines bestimmten Teiles der von der Kohle abfiltrierten Säure mit Natronlauge, unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator. Nachteilig wirkt sich bei dieser Methode der Umstand aus, daß für jede zu untersuchende Kohlensorte eine besondere Eichkurve aufzustellen ist, die den Verbrauch an Natronlauge in Abhängigkeit vom Wassergehalt wiedergibt. Dauer der Bestimmung 6 Minuten.

4. Dr. Fischbeck und Dr. Einecke haben ein Verfahren ausgearbeitet, bei dem die Kohlenprobe mit kaltem Eisessig geschüttelt und im Filtrat das Verhältnis Essigsäure zu Wasser bestimmt wird. Das geschieht durch Überdestillieren des Filtrats in eine Leitfähigkeitszelle und Messung der Leitfähigkeit. Ist der Salzgehalt der Kohle bekannt, kann auf die Destillation verzichtet werden. Dauer der Bestimmung 5 bis 10 Minuten.

5. Auf der Verdünnung einer Säure durch den Wassergehalt der Kohle beruht ein von Dr. Rössiger und Dr. Becker angegebenes Verfahren. Es wird die Wärmeentwicklung gemessen, die bei der Verdünnung von Schwefelsäure durch Wasser auftritt. Die Kohle wird mit einer bestimmten Menge konzentrierter Schwefelsäure (50 ccm auf 5 g Kohle) ge-

schüttelt, gleichzeitig wird an einem Thermometer der Temperaturanstieg verfolgt. Der Temperaturanstieg ist dann ein Maß für den Wassergehalt. Dauer der Bestimmung 4 Minuten.

6. Die Xylolmethode beruht auf der Austreibung des Wassers durch Wärme und Messung der ausgetriebenen Feuchtigkeit als Kondensat. 50 g Kohle werden mit 100 ccm Xylol in einem Rundkolben gekocht. Die entweichenden Dämpfe (Wasser und Xylol) werden kondensiert und in einem Meßgefäß aufgefangen. Hier setzt sich das spezifisch schwerere Wasser unten ab und kann direkt in Prozenten abgelesen werden. Dauer der Bestimmung 30 Minuten. Einen Verbesserungsvorschlag hierfür gibt Dr. Kubierschky an. Das Xylol wird hier durch Amylalkohol bzw. durch ein Gemisch von Amylalkohol mit einem schwersiedenden Kohlenwasserstoff (Paraffinöl) ersetzt. Das Wasser der Kohlenprobe verflüchtet sich hierdurch mit dem Extraktionsmittel in einem günstigen Mischungsverhältnis. Dauer der Bestimmung 9 bis 10 Minuten.

Die Übersicht über die bestehenden chemischen Methoden, deren Genauigkeiten sich in dem für betriebliche Zwecke erforderlichen Rahmen halten, zeigt, daß sie sich ausnahmslos auf Probeentnahmen beschränken, deren Auswertung dazu noch einen mehr oder weniger großen Zeitaufwand erfordert. Die berechtigten Ansprüche der Praxis gehen aber dahin, über den jeweiligen Trockenzustand der Kohle augenblicklich und laufend orientiert zu sein, da nur ein sofortiges Erfassen des Wassergehaltes eine sichere Einwirkung auf die Beschaffenheit des Briketts ermöglicht. Diesen Anforderungen können die bisherigen Methoden nicht gerecht werden, da sie auf Grund der sehr kleinen Probemengen nur ein unsicheres Bild über die gesamte zur Brikettierung bestimmte Kohle ergeben. Man muß sich dabei vor Augen halten, daß sich die Verhältnisse im Trockenofen sehr rasch ändern und sich sehr schwer über eine längere Zeit konstant halten lassen. Selbst im günstigsten Falle, d. h. bei gleichmäßig naß anfallender Rohkohle, wechselt der Wassergehalt, da das Wasser in der Kohle selbst ungleichmäßig verteilt ist. So enthalten die groben Körner mehr Wasser als die feinen, was bekanntlich zu den Maßnahmen im Trockenprozeß geführt hat, die die groben Körner einer nochmaligen Zerkleinerung und Trocknung unterwerfen. Die Schaffung einer kontinuierlich messenden, direkt anzeigenden und registrierenden Methode war daher zu einem dringenden Bedürfnis geworden.

II. Darstellung des Prinzips.

Um diese Forderungen zu erfüllen, standen zwei Wege offen; erstens die Messung der Leitfähigkeit und zweitens die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten. Die Messung der Leitfähigkeit, so bestechend einfach sie zu sein scheint, scheidet bei der Braunkohle aus. Da das Wasser zum Teil kapillar gebunden ist, zum Teil an der Oberfläche der einzelnen Körner haftet, läßt sich der elektrische Widerstand dieser Substanz nicht in eine einwandfreie Abhängigkeit zum Wassergehalt bringen. Eine Messung der Dielektrizitätskonstanten ergab dagegen zufriedenstellende Ergebnisse, wenn es auch hierbei galt, gewisse Schwierigkeiten, die wieder von der Leitfähigkeit herrühren, zu beseitigen.

Wird ein beliebiges Dielektrikum dem Einfluß eines elektrischen Feldes ausgesetzt, so wird jedes Teilvolumen des Dielektrikums polarisiert. Die positiven Ladungen werden zur negativen Belegung hingezogen und umgekehrt. Hierbei unterscheidet man zwei Arten der Polarisation: 1. Die Verschieschiebungspolarisation. Die Molekel besitzen ursprünglich keinen Dipol; ein solcher wird erst durch das elektrische Feld influziert. 2. Die Orientierungspolarisation. Es sind innerhalb der Molekel bereits permanente Dipole vorhanden, doch sind diese frei beweglich und zunächst regellos orientiert. Die Polarisation entsteht in diesem Falle dadurch, daß die Dipole und damit die Molekel durch das äußere Feld gleichgerichtet werden. Die so an den Grenzen des Dielektrikums und der Belegung entstehenden Flächenladungen sind die Ursache für die erhöhte Kapazität eines mit Materie gefüllten Kondensators. Eine endgültige Trennung der Ladungen findet bei der dielektrischen Polarisation nicht statt. Der natürliche unpolarisierte Zustand tritt nach Beseitigung des elektrischen Feldes wieder ein.

Die Anwendung dieser Erkenntnisse zu dielektrischen Messungen ist nicht neu. Die Erfahrungen, die mit der elektrischen Leitfähigkeit bei der Beobachtung wässeriger Lösungen gemacht worden waren, hatten zu dem Schritt geführt, auch die dielektrischen Eigenschaften der Molekel zu Meßzwecken nutzbar zu machen. Die hierbei erzielten meßtechnischen Ergebnisse waren allerdings auf Grund einer fehlenden exakten Methodik nur zu einem Studium gewisser chemischer Vorgänge geeignet. Erst später gelang es, die genannten Eigenschaften der Molekel zu bequemen und sicheren Analysenmethoden heranzuziehen[1]). Adsorptionsvorgänge in nichtwässerigen Lö-

sungen konnten beobachtet, sowie Reinheitsprüfungen von Lösungsmitteln und Adsorbientien vorgenommen werden. Es lag also nahe, mit Hilfe inzwischen verbesserter Meßanordnungen auch die für viele Zwecke so überaus wichtige Wassergehaltsbestimmung dielektrisch zu messen.

Die von Prof. Ebert[2, 3, 4, 5, 6]) entwickelte Schnellwasserbestimmung nach dem Exluanverfahren bringt die entnommene Probe des wasserhaltigen Stoffes mit einem Lösungsmittel, Dioxan, in Berührung. Dioxan hat die Eigenschaft, sich bei normaler Temperatur mit Wasser in allen Verhältnissen zu mischen. Das Wasser wird nun nach kurzer Zeit aus der Probe verdrängt und vom Dioxan aufgenommen. Das so feuchtgewordene Dioxan wird von der festen Probe abgetrennt und dielektrisch auf seinen Wassergehalt hin untersucht. Zur dielektrischen Untersuchung wird das Schwebungsverfahren von Pungs und Preuner[7]) benutzt, welches hier durch Anwendung eines kristallgesteuerten Röhrensenders zur besseren Konstanthaltung der Frequenz verbessert ist.

Das Exluanverfahren erfaßt aber nur das an der Oberfläche adsorbierte Wasser und dürfte daher für den Spezialfall der Braunkohlenwasserbestimmung nicht in Frage kommen. Versuchsergebnisse hierüber sind auch nicht bekanntgeworden. Wenn auch, unter der Voraussetzung, daß bei vielen Stoffen alles Wasser vom Dioxan aufgenommen werden kann, dieses Verfahren in der Lage ist, kleinste Spuren von Wasser nachzuweisen, so löst es doch nicht die Aufgabe, die bei der kontinuierlich messenden und direkt zeigenden Wassergehaltsbestimmung der Braunkohle gestellt ist.

Tausz und Rumm[8]) haben bei ihren umfangreichen Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante wasserhaltiger Stoffe auch einen Versuch mit Braunkohle angestellt. Da sie sich dabei aber nur auf drei Proben beschränkt haben, ergibt sich kein einwandfreies Bild über das dielektrische Verhalten der Braunkohle, besonders nicht darüber, ob die Werte reproduzierbar sind und gegebenenfalls mit welcher Genauigkeit.

Erst Berliner und Rüter[9]) haben ein Verfahren ausgearbeitet, das speziell für die Wassergehaltsbestimmung der Braunkohle gedacht ist. Der die Kohle enthaltene Meßkondensator beeinflußt den Schwingungskreis eines Röhrensenders. Die hierdurch hervorgerufene Abstimmungsänderung wird mit Hilfe eines parallel zum Meßkondensator liegenden veränderlichen Kondensators wieder kompensiert. Das in einem angekoppelten Schwingungskreis liegende Instrument zeigt bei wiederherge-

stellter Resonanz ein Minimum. Die veränderte Stellung des Drehkondensators ergibt einen Skalenwert, mit dem an Hand einer beigegebenen Eichkurve der Wassergehalt ermittelt werden kann. Diese Eichkurve ergibt sich aus Vergleichsmessungen von Proben mit verschiedenem Wassergehalt nach einer der chemischen Methoden. Ganz abgesehen davon, daß dieses Verfahren für jeden einzelnen Meßwert mehrere Manipulationen erfordert (Probeentnahme, schichtenweises Einstampfen in den Kondensator, Einstellen auf ein Minimum, Ablesen der Werte auf der Eichkurve), sich daher für eine kontinuierliche und registrierende Meßmethode nicht eignet, zeigte sich ein sehr häufiges und über die zulässigen Grenzen der erforderlichen Genauigkeit von ± 0,5 % Wasser hinausgehendes Streuen der Werte. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß die Kohle mit den Elektroden des Kondensators in unmittelbare Berührung kommt. Hierdurch ergibt sich auf Grund der schon geschilderten ungleichmäßigen Art der Wasserverteilung in der Kohle eine Störung durch das Auftreten der elektrischen Leitfähigkeit, die sich auch durch Anwendung sehr hoher Frequenzen nicht ganz eliminieren läßt. Da das Wasser in der Braunkohle nicht chemisch rein ist, stellt es also je nach Art und Grad der Verunreinigung einen mehr oder weniger guten Leiter dar, ein Umstand, der als Ursache für das sehr häufige Streuen der Werte zu betrachten ist.

Für den hier zur Erörterung stehenden Sonderfall einer direkt zeigenden und registrierenden Wassergehaltsbestimmung der Braunkohe zur Überwachung des Trockenprozesses bei der Brikettfabrikation war die Problemstellung insofern bewußt eingeengt, als auf größere Genauigkeit verzichtet werden konnte.

Die Aufgabe wurde wie folgt gelöst:

Die Messung der Kapazitätsänderung wurde in einer einfachen Kapazitätsmeßbrücke vorgenommen. Ein Brückenzweig ist als Meßkondensator C_m ausgebildet. Abgleichmittel für Phasenwinkel erübrigen sich, da konstante Bedingungen vorliegen. Es wird nun nicht die Nullmethode angewandt, da sie wieder eine Manipulation erfordern würde, sondern die durch die Kapazitätsänderung der Kohle hervorgerufenen Stromwerte werden direkt in Beziehung zu dem Wassergehalt gesetzt. Ein Meßvorgang, wie er beispielsweise von Bolometermessungen her bekannt ist. Es genügt also ein einmaliges Vergleichen der Stromwerte mit den Analysenwerten irgendeiner der chemischen Methoden.

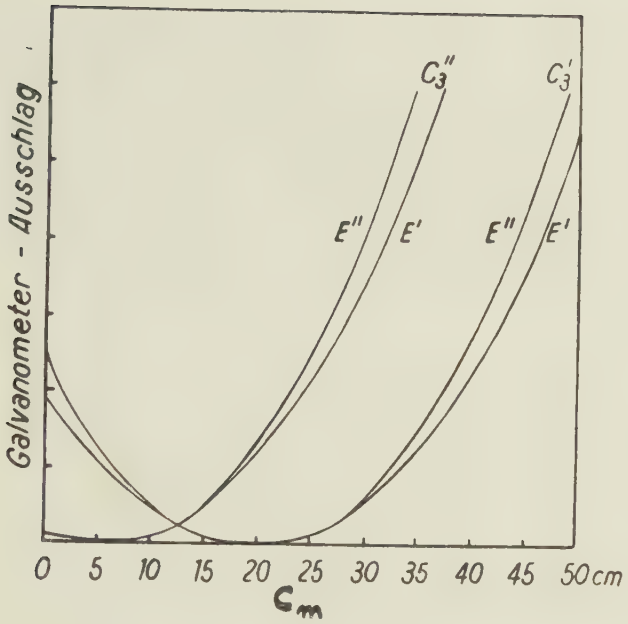

Abb. 1

In Abb. 1 sind Kennlinien dargestellt, welche die Abhängigkeit der Kapazität des Meßkondensators C_m von der Stromstärke des Brückennullzweiges zeigen. Da diese Kurven in der Nähe des Nullpunktes je nach Größe der vorhandenen Dämpfung mehr oder weniger stark gekrümmt verlaufen, legt man den Beginn des Meßbereiches zweckmäßig dorthin, wo diese Krümmung geringer ist; ferner aus Sinnfälligkeitsgründen auf diejenige Seite, auf der die größer werdende Kapazität auch einen größer werdenden Strom hervorruft. Der Meßbereich der Bücke hängt bekanntlich von dem Größenverhältnis ihrer Kondensatorglieder untereinander ab und läßt sich der jeweiligen Größe des Meßkondensators und des für den Meßvorgang erforderlichen Kapazitätsbereiches anpassen. Macht man das mit C korrespondierende Kondensatorglied variabel, so wird hierdurch die in Abb. 1 gezeigte Parallelverschiebung der Kurven ermöglicht und somit das einmalige Festlegen des gewünschten Kapazitäts- oder Wassergehaltsbereiches. Die Steilheit der Kurve, also die Empfindlichkeit der Anordnung, hängt dann nur noch von der Höhe der an die Brücke gelegten Wechselspannung ab.

Durch diese zwei Mittel, die Möglichkeit der Kurvenparallelverschiebung und die Wahl der angelegten Spannung, hat man es in der Hand, den in Frage kommenden Wassergehaltsbereich beliebig auf der Skala des Instrumentes einzuteilen.

Wie bei vielen anderen Stoffen, so tritt auch bei der Braunkohle eine Verschiedenheit der Dielektrizitätskonstanten in Abhängigkeit von der Wellenlänge ein (Frequenzfaktor), wie sie schon Bielenburg und Zdralek[10]) an kleinen Versuchsbriketts festgestellt haben. Welchen Einfluß die Frequenz auf die sich ergebende Kapazität ausübt, zeigt Abb. 2.

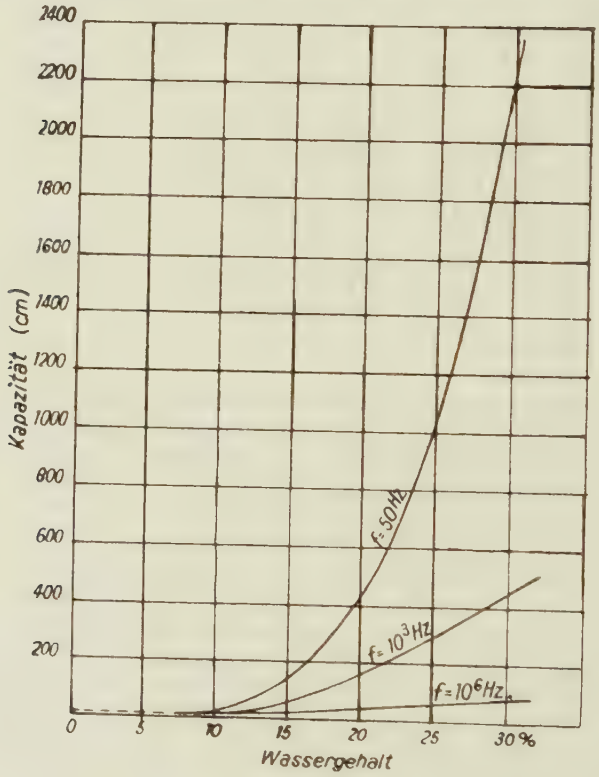

Abb. 2

Bei den Versuchen wurde eine Frequenz von $3 \cdot 10^6$ Hz benutzt, da sich solche Frequenzen in einfachen Röhrenschaltungen bequem herstellen lassen. Hierbei mögliche Frequenz-

schwankungen können unbeachtet bleiben, da solche die Meßgenauigkeit nicht beeinflussen, so daß besondere Maßnahmen, wie Fremderregung oder Kristallsteuerung des Senders, sich erübrigen. Lediglich ist auf die Konstanz der Amplitude zu achten. Für die Anwendung der beschriebenen Anordnung in der Praxis dürfte allerdings den Frequenzen von 500 oder 1000 Hz der Vorzug gegeben werden, da sie noch mittels Maschinen zu erzeugen sind. Im Gegensatz zu der Gefahr des allmählichen Abbauens der Heizfäden oder der Emissionsschicht der Elektronenröhren, was ein direktes Nachlassen der Emission und damit der Schwingungsamplitude zur Folge hat, bleiben die maschinell erzeugten Schwingungen konstant.

Um die durch die Leitfähigkeit der Kohle hervorgerufenen Fehler zu vermeiden, ohne dabei, schon allein im Hinblick auf die praktische Anwendung der Anordnung, in einem Gebiet allzu hoher Schwingungszahlen arbeiten zu müssen, wurde der Meßkondensator so ausgeführt, daß die Kohle von den Metallbelegungen des Kondensators durch Glas isoliert bleibt. Bei dieser Anordnung besteht das Dielektrikum nun aus mehreren Komponenten: Glas, Luft, Kohle mit Oberflächenwasser und mit gebundenem Wasser. Auf eine rechnerische Erfassung des D.K.-Wertes dieses Mischkörpers wurde verzichtet, da die bestehenden Formeln bei mehr als zwei Komponenten nur sehr ungenau sind. Keine der bekannten Formeln genügt der einfachen elektrostatischen Forderung, daß die D. K. des Mischkörpers auf das m-fache steigt, wenn man die D. K. der einzelnen Bestandteile auf das m-fache bringt. Das mag bei der Braunkohle daher rühren, daß das kapillar gebundene Wasser ein ganz anderes dielektrisches Verhalten zeigt als das Oberflächenwasser. Bei allen Kurven, die die Abhängigkeit des Wassergehaltes von seinem Dielektrizitätswert darstellen, ist ersichtlich, daß die niedrigen Wassergehalte, bei denen es sich nur noch um kapillar gebundenes Wasser handeln kann, eine sehr kleine dielektrische Beeinflussung ausüben. Die Größe der D. K. dieses Wassers liegt bei rund 2, während das Wasser, das an der Oberfläche haftet und gewissermaßen mit der Luftfeuchtigkeit korrespondiert, einen D.K.-Wert von 81 aufweist. Da bekanntlich Wasser in festem Zustande, also Eis, eine D. K. von 2 hat, kann man auch bezüglich des dielektrischen Verhaltens des kapillar gebundenen Wassers von „verfestigtem“ Wasser sprechen. Da die Zusammensetzung der Braunkohle aus verfestigtem und flüssigem Wasser schwankt, führt die rechnerische Erfassung zu keinem Ergebnis. Beim Experiment genügt es da-

gegen, wenn man dafür sorgt, daß bei einem derartigen Mischkörper-Dielektrikum das elektrostatische Feld nacheinander durch alle Schichten hindurchgehen kann, was bei der gezeigten Anordnung auch der Fall ist. Der Meßkondensator erhielt weiterhin eine Ausführungsform, die es ermöglicht, die Kohle kontinuierlich durch denselben hindurchlaufen zu lassen. Auf einem ungleichseitigen, rechteckigen Glasgehäuse sind auf den größeren Seiten außen die Elektroden aus Kupferfolie aufgebracht.

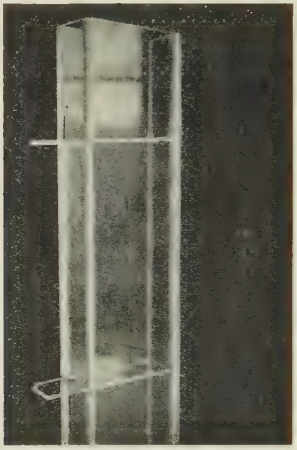

Abb. 3

Abb. 3 zeigt denselben ohne Elektroden. Er stellt also einen Zweiplattenkondensator dar, dessen wirksame Oberfläche 160 cm^2 beträgt, bei einem Plattenabstand von 3,5 cm. Zwei Schieber, die sich in Höhe der Elektroden befinden, erlauben für die Vergleichsanalysen nur diejenige Kohlenmenge zu entnehmen, die den Meßvorgang gerade beeinflußt, d. h. sich zwischen den Elektroden befindet.

III. Das Versuchsgerät.

Auf Grund der im vorhergehenden Abschnitt angestellten Überlegungen entstand die in Abb. 4 ersichtliche Schaltungsanordnung, mit der die praktische Anwendungsmöglichkeit der Einrichtung erwiesen wurde. Der zur Speisung der Meßbrücke

erforderliche Wechselstrom wird mit Hilfe des selbsterregten Röhrengenerators in Form von Hochfrequenz ($3 \cdot 10^6$ Hz) erzeugt. Hier ist es nötig, der Anoden- und Heizstromversorgung ein besonderes Augenmerk zu widmen. Dieselbe mußte im Interesse einer dauernden Betriebsbereitschaft vom Netze her erfolgen. Bleibt der Netzstrom aus, erübrigt sich die Messung, da die elektrisch angetriebenen Trockenöfen dann ebenfalls stilliegen. Der über einen Eisenwasserstoffwiderstand 1 und Netztransformator 2 gespeiste Trockengleichrichter 3 arbeitet in der bekannten Delon-Schaltung und gibt den entstandenen Gleichstrom über eine Siebkette 4 an einen Glimmstreckenspannungsteiler 5, mit dem eine praktisch vollkommene Spannungskonstanz des Anodenstromes erzielt wird. Bei ± 10 % Netzspannungsschwankungen schwankt der regulierte Gleichstrom nur um ± 0,1 %. Das Schwingrohr 9 wird indirekt über den Transformator 2 geheizt, dessen Spannung durch den Eisenwasserstoffwiderstand 1 reguliert wird. Letzterer besorgt ja auch eine grobe Regulierung der gesamten Stromversorgung. Restliche Spannungsschwankungen machen sich infolge der Wärmeträgheit des Heizfadens nicht mehr störend bemerkbar. Der Anodenstrom gelangt über den Regulierwiderstand 6, Anodeninstrument 7 und Hochfrequenzdrossel 8 zur Anode. Der übrige Aufbau entspricht der bekannten Dreipunktschaltung. Der Widerstand 11 mit dem Überbrückungskondensator 12 dient zur Begrenzung des Anodenstroms. Kondensator 10 versperrt dem Gleichstrom den Weg zur Kathode. Der Schwingungskreis besteht aus Drehkondensator 13 und Spule 14. Die Arbeitsbedingungen des Generators werden unter Berücksichtigung der erforderlichen Frequenz einmal so festgelegt, daß er in einem stabilen Gebiet schwingt.

Über die Spule 15 erhält die Meßbrücke, die den bekannten einfachen Aufbau hat, ihren Strom. Mit dem Drehkondensator 16 ist es unter Ausnutzung der Resonanzerscheinung möglich, die an der Brücke liegende Hochfrequenzspannung zu variieren und damit die Steilheit der in Abb. 1 gezeigten Kennlinien zu beeinflussen. Es hat sich bei den Versuchen als vorteilhaft herausgestellt, durch Kondensator 16 nur eine einmalige Grobeinstellung der Kurvensteilheit vorzunehmen, während mit dem Widerstand 6 eine Feineinstellung zu betätigen ist. Die Brückenkondensatoren 17, 18 sind Festkondensatoren, zweckmäßig in Vakuum eingeschlossen, damit sich ihre Werte nicht durch äußere Einflüsse ändern. Der Kondensator 19 ist veränderlich und ermöglicht die in Abb. 1 gezeigte Parallelverschiebung der Kur-

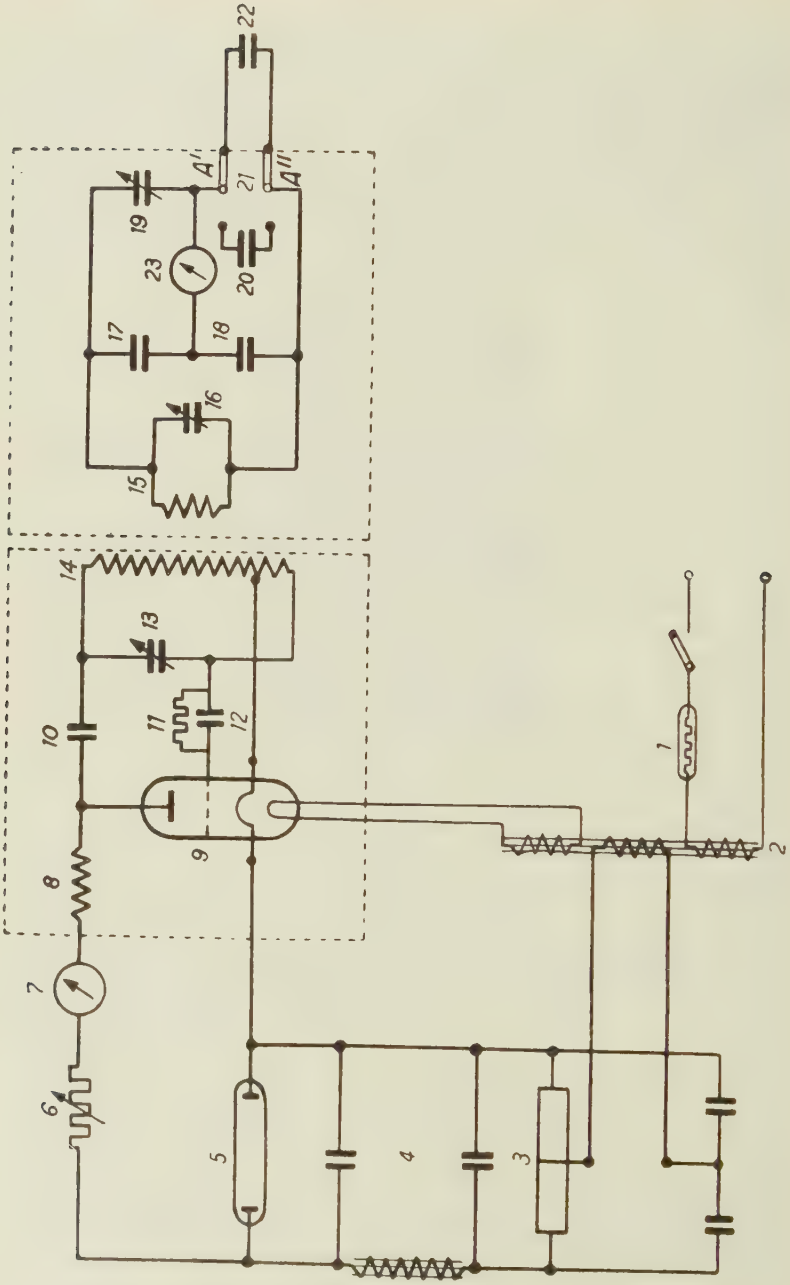

Abb. 4

ven. Die Anschlüsse A' und A'' führen zum Meßkondensator 22. Mit Hilfe des Festkondensators 20 läßt sich ein Eichpunkt festlegen. Seine Größe entspricht einem bestimmten Wassergehalt, so daß sich durch Betätigung des Schalters 21 jederzeit eine Kontrolle der gesamten Anordnung durchführen läßt. Als Anzeigeinstrument 23 dient ein registrierendes Drehspulgalvanometer in Verbindung mit einem Thermoelement. Das Thermoelement hat hier den großen Vorteil, daß die Aufstellung des Galvanometers nicht an die Nähe der Meßbrücke gebunden ist. Da die Lötstelle des Elementes von seinem Heizdraht auf etwa 100 Volt isoliert ist, bleibt das Instrument mit seinen Zuleitungen frei von dem die Brücke durchfließenden Hochfrequenzstrom, so daß irgendwelche kapazitiven Rückwirkungen nicht auftreten können.

IV. Ergebnisse.

Die Versuche wurden in einer Brikettfabrik ausgeführt, da hier den praktischen Verhältnissen am ehesten Rechnung getragen werden konnte. Die Kohle wurde dem Schneckengang, der sie von den Trockenöfen zu den Pressen bringt, entnommen und fiel in eine Mühle und von dort durch die Elektroden des Meßkondensators auf ein Becherwerk, das sie wieder zur Schnecke zurückbrachte. Abb. 5.

Bei den ersten Versuchen stellte es sich heraus, daß die Korngröße sowie die Dichte, mit der die Kohle den Kondensator füllt, auf die Messung nicht ohne Einfluß blieb. Das ist erklärlich, wenn man berücksichtigt, daß die Kapazität eines Kondensators nicht nur von der Natur des Dielektrikums abhängt, sondern auch davon, ob dasselbe den Kondensator ganz oder nur zum Teil ausfüllt. Dabei spielt nicht nur die Korngröße, sondern auch der Druck, mit dem die Kohle in den Kondensator fällt, eine Rolle. Die Versuche ergaben, daß eine Kohle mit maximal 2 mm Korn in der Zusammensetzung: Staub bis $1/2$ mm = 70 % und 1 bis 2 mm — 30 % den Ansprüchen genügte, eine Norm, von der man um ± 10 % abgehen kann. Da es sich ferner darum handelte, einen konstanten Druck zu erhalten, wurde eine Einrichtung getroffen, die dies ermöglicht und die aus Abb. 6 ersichtlich ist.

Die aus der Mühle anfallende Kohlenmenge war derartig reichlich bemessen, daß sie nur zu einem Teil durch den Kondensator gelangen konnte. Der Rest wurde durch ein Überlauf-

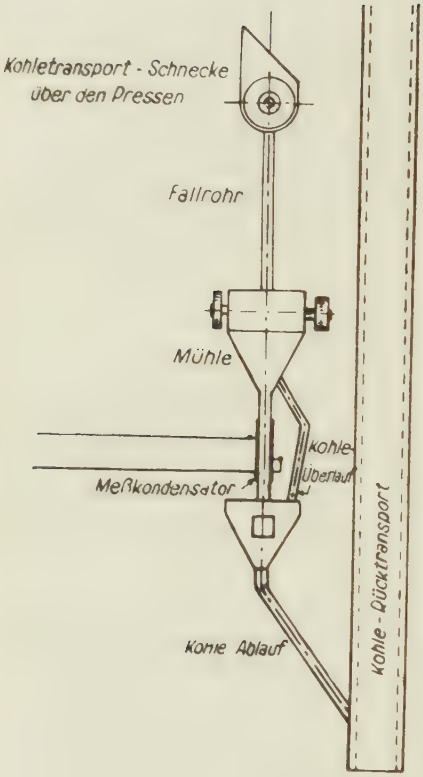

Abb. 5

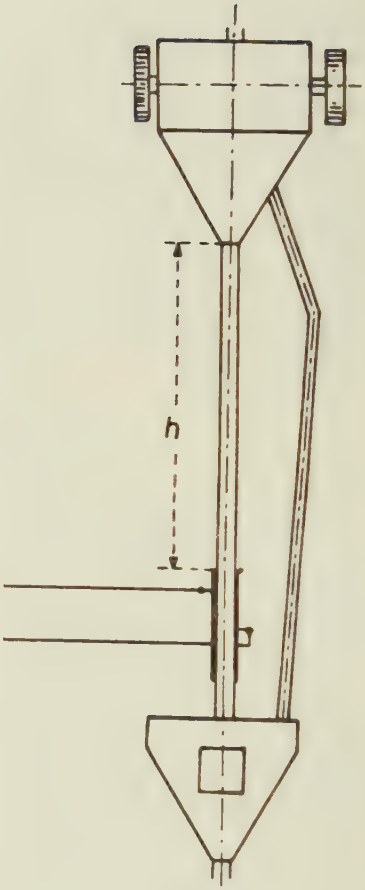

Abb. 6

rohr abgeleitet. Hierdurch war die angedeutete Höhe „h" immer mit Kohle gefüllt und der auf dem Kondensator ruhende Druck praktisch konstant. Die Eichung ging nun so vonstatten, daß der Kohlenstrom unterhalb des Meßkondensators angehalten und der zugehörige Stromwert abgelesen wurde. Die Probemenge wurde dann entnommen und mittels der Xylolmethode untersucht. Stromwert und Analysenwert wurden miteinander verglichen. Die Xylolmethode wurde als Vergleichs-

methode benutzt, da sie nach den Angaben des „Fachnormenausschusses für den Bergbau" als Norm hierfür gilt. Die Skala des Instrumentes kann nach Ermittlung einer Reihe von Werten direkt in % Wasser geeicht werden; die den Meßkondensator durchlaufende Kohle wird so kontinuierlich gemessen und ihre Wasserwerte werden von dem schreibenden Drehspulgalvanometer fortlaufend aufgezeichnet. Der in Frage kommende Wassergehaltsbereich der Kohle beträgt nach dem Verlassen der Trockenöfen normalerweise 15 bis 20 %. Innerhalb dieses Bereiches wurde gemessen. Höhere und tiefere Werte ließen sich nicht erfassen, da dies nur bei bewußter Unter- und Übertrocknung der Kohle möglich gewesen wäre, was aber im Hinblick auf die Güte des Briketts aus betrieblichen Gründen unterbleiben mußte. Die ermittelten Werte sind in der folgenden Aufstellung angegeben:

Strom in Mikro-Amp.:	Wassergehalt in % nach Eichkurve:	Xylolmethode:	Differenz:
197,5	16,6	16,8	0,2
220	18,1	18,4	0,3
210	17,5	17,8	0,3
212,5	17,7	17,8	0,1
225	18,4	18,6	0,2
242,5	19,5	19,1	0,4
260	20,5	20,3	0,2
277,5	21,4	21,6	0,2
280	21,5	21,7	0,2
247,5	19,8	19,8	0,0
182,5	15,5	15,4	0,1
195	16,4	16,8	0,4
245	19,6	19,8	0,2
247,5	19,8	19,8	0,0
225	18,4	18,6	0,2
255	20,2	20,2	0,0
250	19,9	20,0	0,1
245	19,6	19,7	0,1
220	18,1	18,5	0,4
247,5	19,8	19,9	0,1
245	19,7	19,8	0,1
232,5	18,9	18,8	0,1

Strom in Mikro-Amp.:	Wassergehalt in % nach Eichkurve:	Xylolmethode:	Differenz:
242,5	19,5	19,7	0,2
255	20,2	20,1	0,1
250	19,9	19,8	0,1
215	17,8	18,1	0,3
250	19,9	20,3	0,4
295	22,2	21,8	0,4
275	21,2	21,3	0,1
202,5	16,9	16,7	0,2
200	16,8	16,7	0,1
220	18,1	18,2	0,1
185	15,7	15,7	0,0
210	17,5	17,3	0,2
180	15,3	15,3	0,0
280	21,5	21,5	0,0
260	20,5	20,7	0,2
300	22,3	22,5	0,2
272,5	21,1	21,0	0,1
210	17,5	17,2	0,3
260	20,5	20,7	0,2
245	19,7	19,9	0,2
240	19,4	19,6	0,2
235	19,1	19,2	0,1
220	18,1	18,3	0,2
215	17,8	18,1	0,3
195	16,4	16,7	0,3
205	17,2	17,2	0,0
210	17,5	17,0	0,5
250	19,9	19,6	0,3
230	18,8	18,4	0,4

Die Eichkurve zeigt Abb. 7. Als Abszissen sind die Wassergehalte, als Ordinaten die Ausschläge des Instrumentes aufgetragen. Als Maß der Empfindlichkeit sei diejenige Stromstärke angegeben, die durch 1 % Wasser hervorgerufen wird. Sie beträgt im Mittel 15 Mikro-Amp. / 1 % Wasser.

Vergleicht man die nach der Xylolmethode gefundenen Werte mit denen der Eichkurve, so ergibt sich nur ein durchschnittlicher Fehler von ± 0,2 % Wasser. Wenn man berücksichtigt, daß es praktisch unmöglich ist, den Trockenprozeß in

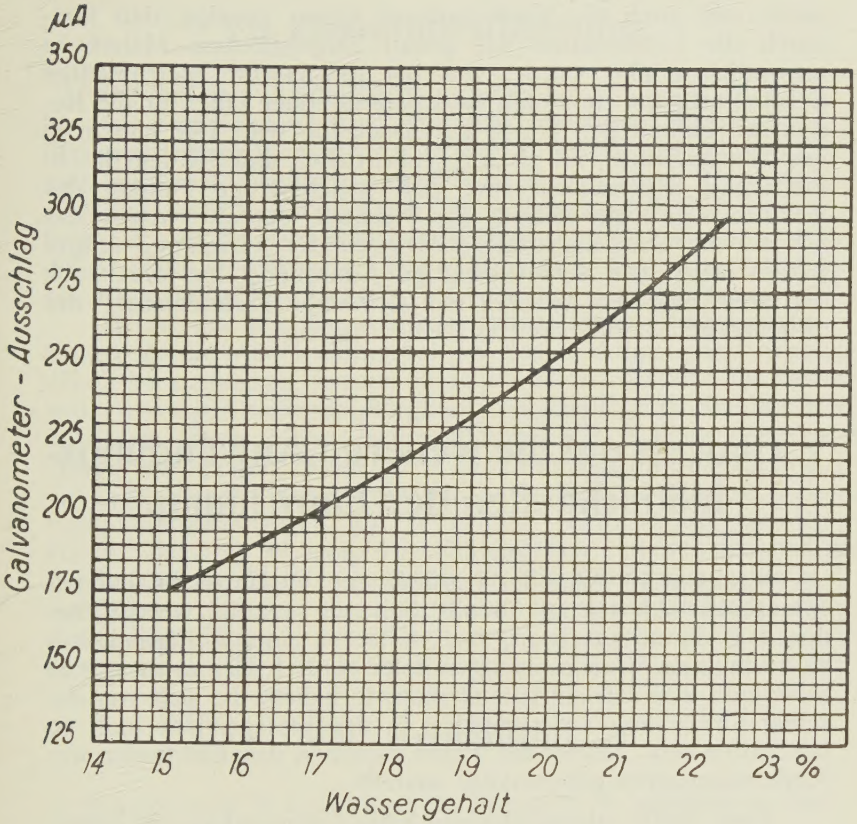

Abb. 7

derartig engen Grenzen zu regulieren und die Praxis nur eine Genauigkeit von ± 0,5 % Wasser verlangt, so dürfte mit der beschriebenen Anordnung die Grundlage zur Schaffung eines Betriebsmeßgerätes angegeben sein. Aus der Aufstellung der Werte geht ferner hervor, daß dieselben im Rahmen der angegebenen Genauigkeit reproduzierbar sind. Um sie auch über eine längere Zeit bei Benutzung einer Elektronenröhre zur Schwingungserzeugung reproduzierbar zu erhalten, wurde die verwendete Röhre so ausgewählt, daß sie bei einer weit kleineren Anodenspannung als der normalen noch eine genügende Leistung zur Hervorrufung des Meßeffektes abgab. Die Ver-

suche und auch die Versuchsdauer haben gezeigt, daß hierdurch die Lebensdauer bei genau eingehaltenem Heizstrom wesentlich erhöht wurde, was die gewünschte gleichmäßige Leistungsabgabe zur Folge hatte, die in erster Linie für die Reproduzierbarkeit der Werte Voraussetzung war. Der nun noch bestehende Fehler von $\pm 0{,}2$ % rührt daher, daß bei dem durchfließenden Kohlenstrom eine ganz gleichmäßige Füllung des Kondensators nicht eintritt. Ein Nachteil, der aber durch das nur auf diese Art selbsttätige Arbeiten der Anordnung aufgewogen wird. Die versuchsmäßige Anordnung hat dies auch bei ihrem längeren Arbeiten auf der Grube „Schallmauer" der „Rheinischen Stahlwerke" in Bachem gezeigt.

V. Hinweis auf die weiteren Anwendungsmöglichkeiten der Einrichtung.

Naturgemäß kann das beschriebene Verfahren in dementsprechender Anpassung für alle Messung benutzt werden, bei denen es darauf ankommt, den Stoffanteil eines Stoffgemisches zu bestimmen. Voraussetzungen dafür sind: 1. Der zu messende Stoff muß eine Dielektrizitätskonstante haben, die sich von der seiner Umgebung unterscheidet; 2. das Stoffgemisch muß so beschaffen sein, daß es den Raum zwischen den Elektroden des Meßkondensators gleichmäßig ausfüllt.

Feste Stoffe, die sich bis auf 1 bis 2 mm zerkleinern lassen, ergeben, wie das Beispiel der Braunkohle zeigt, je nach der verlangten Genauigkeit brauchbare Ergebnisse. Flüssigkeiten und Gase scheinen auf Grund der Tatsache, daß sie ein sehr gleichmäßiges Medium darstellen, noch geeigneter zu sein. Diesbezügliche Vorversuche mit Flüssigkeiten brachten zufriedenstellende Ergebnisse, die demnächst an anderer Stelle veröffentlicht werden sollen. Die Einrichtung kann also unter Berücksichtigung oben erwähnter Einschränkungen dort angewandt werden, wo bis jetzt zeitraubende Untersuchungen angestellt werden mußten, um zu Ergebnissen zu kommen, deren Kenntnis für die in der Fabrikation befindlichen Stoffe von großer Wichtigkeit sind. Bedürfnisse dürften hierfür zweifellos zur Genüge vorliegen. Die entsprechenden Untersuchungen werden in dieser Richtung fortgesetzt.

VI. Zusammenfassung.

Die für die Wassergehaltsbestimmung der Braunkohle bekannten Methoden werden beschrieben und ihre Nachteile bei der praktischen Verwendung in der Brikettfabrik gezeigt. Es wird eine neue Methode angegeben, die auf einer Kapazitätsmessung beruht und die sich im praktischen Betrieb bereits bewährt hat. Es folgt eine Beschreibung der Apparatur, sowie die Angabe der mit ihr erzielten Ergebnisse. Den Schluß bildet ein Hinweis auf die weiteren Anwendungsmöglichkeiten.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Konen für die Mühewaltung bei der Beaufsichtigung der Arbeit herzlichst zu danken. Ferner danke ich Herrn Direktor Dr. Lehmann von der Abteilung „Bergbau" der Rheinischen Stahlwerke in Essen, sowie Herrn Betriebsdirektor Dr. Schultz von der Grube Schallmauer, durch deren Unterstützung es möglich war, die Einrichtung auf genannter Grube in Bachem auf ihre praktische Verwendbarkeit hin zu prüfen. Nicht zuletzt bin ich Herrn Dipl.-Ing. Haering vom Rheinischen Braunkohlensyndikat in Köln zu Dank verpflichtet für die Überlassung von Instrumenten und sein reges Interesse bei der Ausführung der Kontrollanalysen.

VII. Schrifttum.

[1]) Ebert und Waldschmidt, Zeitschrift für physikalische Chemie, 1934, Bodenstein-Festband, p. 101.
[2]) Ebert, Angew. Chemie, 1934, 47, p. 305.
[3]) Brüll und Zwecker, Chemiker-Zeitung, 1934, 79, p. 801.
[4]) Ebert und Waldschmidt, Chem. Fabrik, 1934, 7, p. 180.
[5]) Ebert, Mitteilungen des Bezirksvereins Groß-Berlin des Vereins Deutscher Chemiker, Sonderdruck Nr. 3.
[6]) Ebert, Forschung und Fortschritt, 1934, 10, Nr. 12.
[7]) Pungs und Preuner, Phys. Zeitschrift, 1919, 20, p. 543.
[8]) Tausz und Rumm, Kolloid-Beihefte, 1934, 39, p. 58.
[9]) Berliner und Rüter, Kolloid-Zeitschrift, 1929, 47, p. 251.
[10]) Bielenburg und Zdralek, Braunkohle, 1929, 28.

★

Lebenslauf.

Am 25. Dezember 1902 wurde ich als Sohn des Kaufmanns Otto Velten in Donatusdorf geboren. Ich bin evangelischer Konfession. Die Reifeprüfung legte ich Ostern 1922 am Kaiser-Wilhelm-Realgymnasium zu Koblenz ab. Ich studierte vom W.-S. 1922/23 bis zum S.-S. 1924 an der Technischen Hochschule Berlin, vom W.-S. 1925/26 bis zum S.-S. 1927 an der Technischen Hochschule München, S.-S. 1928 an der Universität Berlin, S.-S. 1933 an der Universität Köln. Die zwischen den genannten Semestern liegende Zeit verbrachte ich aus wirtschaftlichen Gründen zum Teil im elterlichen Geschäft, zum Teil als Werkstudent in Laboratorien der Industrie. Vom S.-S. 1933 ab war ich im Laboratorium der Grube Schallmauer in Bachem tätig, wo die vorliegende Dissertation angefertigt wurde. Die mündliche Promotionsprüfung legte ich am 24. Juni 1936 ab.